

明 細 書

高強度ポリエチレン繊維

技術分野

- [0001] 本発明は、各種スポーツ衣料や防弾・防護衣料・防護手袋や各種安全用品などの高性能テキスタイル、タグロープ・係留ロープ、ヨットロープ、建築用ロープなどの各種ロープ製品、釣り糸、ブラインドケーブルなどの各種組み紐製品、漁網・防球ネットなどの網製品さらには化学フィルター・電池セパレーターなどの補強材あるいは各種不織布、またテントなどの幕材、又はヘルメットやスキー板などのスポーツ用やスピーカーコーン用やプリプレグ、コンクリート補強などのコンポジット用の補強繊維など産業上広範囲に応用可能な新規な高強度ポリエチレン繊維に関する。

背景技術

- [0002] 高強度ポリエチレン繊維に関しては、超高分子量のポリエチレンを原料にし、いわゆる“ゲル紡糸法”により従来にない高強度・高弾性率繊維が得られることが知られており、既に産業上広く利用されている(例えば、特許文献1、特許文献2)。

- [0003] 特許文献1:特公昭60-47922号公報

特許文献2:特公昭64-8732号公報

- [0004] 近年高強度ポリエチレン繊維は、上記の用途のみならず幅広い分野でその使用が拡大しており、その要求性能に関してさらなる均一かつ高強度・高弾性率化が強く求められている。

発明の開示

発明が解決しようとする課題

- [0005] これらの広範囲な要求を満足するのに有効な手段は、繊維の内部に存在する欠陥を限りなく少なくすることである。加えて繊維を構成するフィラメントが均一で有ることである。従来のゲル紡糸法では、この内部の欠陥構造が十分低いレベルに押さえられていなかった。また、繊維を構成するそれぞれのフィラメント強度のバラツキも大きかった。これらの原因について、本発明者らは次のように考えている。

- [0006] 従来のゲル紡糸という手法を用いた場合、超延伸操作が可能となり高強度・高弾性

率化は達成され、結果として出来てきた繊維の構造は小角X線散乱測定に於いて長周期構造が観察されないほど高度に結晶化・秩序化してしまう反面、後で詳しく説明するように、どうしても消去する事が出来ない欠陥構造が生成するため、この凝集が繊維に応力を与えたとき繊維内部に大きな応力分布が誘引される問題があった。繊維のスキンコア構造などは、この欠陥構造の一つであると考えている。

[0007] 発明者らは、モノクリニック由来の結晶サイズを低く抑えることが結節強度を良好な状態に持つていくために最も重要であることを見出した。理由は定かではないが、出来たポリエチレン繊維のX線回折をとるとオルソロンビック結晶系由来の回折点がメインではあるが、若干のモノクリニック回折由来のピークが確認できる。今回検討の結果、モノクリニック回折由来の結晶サイズをある一定以下に抑えることが重要であることを見出した。この理由については正確には明らかではないが、大略以下のとおりであると理解している。すなわち、溶媒の抜けたキセロゲルの状態から延伸したとき、モノクリニック結晶の成長を阻害する溶媒分子が少ないためか、モノクリニック由来結晶のサイズが比較的大きく成長することを見出した。このような、モノクリニック結晶がある限度以上のサイズまで成長した状態になると、繊維が変形を受けたときモノクリニック由来の結晶とオルソロンビック由来の結晶の間に応力集中が生じ破壊の起点となり得る。結果的に結節強度の観点からも不利となり好ましくない。

[0008] 次に発明者らは、結節強度と繊維を構成する微細結晶サイズ、配向、繊維各部位でのこれら構造パラメーターのばらつきとの間に相関関係があることを見出したのである。結節強度を向上させるためには、繊維が微視的に見ても巨視的に見ても、しなやかに任意に曲げ得る状態が理想の状態である。この時、曲げたことが原因による繊維微細構造の破壊の可能性をできる限り低く抑える必要がある。このとき、繊維の結晶配向や結晶サイズはできるだけ高く、大きくする必要があると同時に、あまり大きく高くしすぎると残留するアモルファス領域との対比(コントラスト)がつきすぎるため、かえって結節強度が悪くなる。さらには、繊維の各部位での結晶サイズや配向も大体同じ程度に作りこむことが肝要であることを発明者らは見出したのである。なぜならば、もし微細構造の各部位、特に隣接する部位間に結晶サイズや配向などに構造不均一があれば、変形を与えたときにその不均一個所を起点として応力集中が発生し、

結果として結節強度の低下を招くのである。

[0009] 構造中で生じる応力分布は例えばYoungらが示したようにラマン散乱法を用いて測定することが出来る(Journal of Materials Science, 29, 510 (1994))。ラマンバンド即ち基準振動位置は繊維を構成する分子鎖の力の定数と分子の形(内部座標)から構成される方程式を解くことにより決定されるが(E. B. Wilson, J. C. Decius, P. C. Cross著Molecular Vibrations, Dover Publications (1980))、この現象の理論的な説明として例えばWoolらが説明を与えたように繊維が歪むにつれて該分子も歪み結果として基準振動位置が変化するのである(Macromolecules, 16, 1907 (1983))。欠陥凝集などの構造不均一が存在すると、外部歪みを与えたときに繊維中の部位により誘因される応力が異なることになる。この変化はバンドプロファイルの変化として検出できるため、逆に繊維に応力を与えたとき、その強度とラマンバンドプロファイルの変化の関係を調べることから繊維内部に誘引された応力分布を定量出来るということになる。即ち、構造不均一が小さい繊維は後述するように、ラマンシフトファクターがある領域の値をとるようになるのである。上記に加えてこれまで開示されている“ゲル紡糸法”による高強度ポリエチレン繊維その高度に配向した構造故に、引っ張り強度は非常に強いものの結節強度のように繊維が折れ曲がった状態となると、比較的低い応力で容易に破断してしまう欠点があった。さらに繊維中に例えばスキンコア構造の様な繊維の断面方向に不均一構造が存在すると、折れ曲がった状態では、さらに容易に繊維が破断する。発明者ら鋭意検討し、構造不均一の小さい繊維は、折れ曲がった状態での引っ張り状態に強いことを発見した。即ち構造不均一が小さい繊維は、引っ張り強度に対する結節強度の割合が高くなる。

[0010] そこで、これまで開示されている“ゲル紡糸法”による高強度ポリエチレン繊維の欠点は、通常の熔融紡糸法などによって得られる繊維に比べて、ノズル孔より紡出後の状態によって、単糸繊維間に強度のむらが生じてしまうことである。その為、特にヤーンの平均の繊度と比較して著しく強度の低い単糸が存在してしまう問題点があった。繊維中にこのような平均強度より低い強度を持つ単繊維が存在すると、例えば、繊維が摩擦を受けた場合等。特に、釣り糸・ロープ・防弾・防護衣料などに本繊維を用い

る場合、太細むらが存在すると細い部分で応力が集中し破断が生じる。また、製造工程に於いても単糸切れなどによる工程トラブルの原因となり生産性に悪い影響を与える。本発明はこれらの問題が改善された単糸間強度のばらつきの少ない均一性に優れる高強度ポリエチレン繊維を提供するものである。

[0011] 本発明者らは鋭意検討し、従来のゲル紡糸法のような手法では得ることが困難であった高強度であり繊維の内部構造が均一かつ繊維を構成するフィラメント強度のバラツキの少ない新規なポリエチレン繊維を得ることに成功し本発明に到達した。

課題を解決するための手段

[0012] 即ち本発明は以下の構成によりなる。

1. モノクリニック由来の結晶サイズが9nm以下であることを特徴とする高強度ポリエチレンマルチフィラメント。
2. オルソロンビック結晶(200)と(020)回折面由来の結晶サイズの比が0.8以上1.2以下であることを特徴とする高強度ポリエチレンマルチフィラメント。
3. 応力ラマンシフトファクターが $-5.0\text{cm}^{-1}/(\text{cN/dTex})$ 以上であることを特徴とする請求項1に記載の高強度ポリエチレンマルチフィラメント。
4. 平均強度が 20cN/dTex 以上であることを特徴とする高強度ポリエチレンマルチフィラメント。
5. 高強度ポリエチレンマルチフィラメントを構成するフィラメントの結節強度の保持率が40%以上であることを特徴とする高強度ポリエチレンマルチフィラメント。
6. 高強度ポリエチレンマルチフィラメントを構成するフィラメントの単糸強度のばらつきを示すCVが25%以下であることを特徴とする高強度ポリエチレンマルチフィラメント。
7. 破断伸度が2.5%以上6.0%以下であることを特徴とする高強度ポリエチレンマルチフィラメント。
8. 単糸繊度が10dTex以下であることを特徴とする高強度ポリエチレンマルチフィラメント。
9. 繊維の融点が 145°C 以上であることを特徴とする高強度ポリエチレンマルチフィラメント。

発明の効果

- [0013] 従来のゲル紡糸法では、十分低いレベルに押さえられていなかった繊維の内部に存在する欠陥を限りなく少なくかつマルチフィラメントを構成するフィラメントの強度のバラツキの小さい均一な高強度ポリエチレン繊維を提供することを可能とした。

発明を実施するための最良の形態

- [0014] 以下、本発明を詳細に説明する。

本発明に係る繊維を得る手法に関しては、新規な手法が必要であり、例えば以下のような方法が推奨されるが、それに限定されるものではない。すなわち本繊維の製造に当たっては、その原料となる高分子量のポリエチレンの極限粘度 $[\eta]$ は5以上であることが必要であり、好ましくは8以上、さらに好ましくは10以上であることが必要である。極限粘度が5未満であると、所望とする強度20cN/dtexを超えるような高強度繊維が得られない。

- [0015] 本発明における超高分子量ポリエチレンとは、その繰返し単位が実質的にエチレンであることを特徴とし、少量の他のモノマー例えば α -オレフィン、アクリル酸及びその誘導体、メタクリル酸及びその誘導体、ビニルシラン及びその誘導体などとの共重合体であっても良いし、これら共重合物どうし、あるいはエチレン単独ポリマーとの共重合体、さらには他の α -オレフィン等のホモポリマーとのブレンド体であってもよい。特にプロピレン、ブテン-1などの α -オレフィンと共重合体を用いることで短鎖あるいは長鎖の分岐をある程度含有させることは本繊維を製造する上で、特に紡糸・延伸における製糸上の安定を与えることとなり、より好ましい。しかしながらエチレン以外の含有量が増えすぎると反って延伸の阻害要因となるため、高強度・高弾性率繊維を得るという観点からはモノマー単位で0.2mol%以下、好ましくは0.1mol%以下であることが望ましい。もちろんエチレン単独のホモポリマーであっても良い。

- [0016] 本発明の推奨する製造方法においては、このような高分子量のポリエチレンをデカリン・テトラリン等の揮発性の有機溶剤を用いて溶解することが好ましい。常温固体または非揮発性の溶剤では、紡糸での生産性が非常に悪くなる。この理由は、揮発溶媒を用いることで、紡糸の初段階において紡糸口金からの吐出後のゲル糸表面に存在する溶媒が若干蒸発する。この時の溶媒の蒸発に伴う蒸発潜熱による冷却効果に

より製糸状態が安定するものと考えているが、定かではない。濃度は30wt%以下、好ましくは20wt%以下が好ましい。原料超高分子量ポリエチレンの極限粘度 $[\eta]$ に応じて最適な濃度を選択する必要がある。さらに紡糸の段階において紡糸口金温度をポリエチレンの融点から30度以上、用いた溶媒の沸点以下にする事が好ましい。ポリエチレンの融点近傍の温度領域では、ポリマーの粘度が高すぎ、素早い速度で引き取ることが出来ない。また、用いる溶媒の沸点以上の温度では、紡糸口金を出た直後に溶媒が沸騰するため、紡糸口金直下で糸切れが頻繁に発生するので好ましくない。

[0017] 本発明の均一な繊維を製造する方法において重要な因子について記載する。1つ目は、ノズル下でオリフィスから吐出された吐出溶液に各々に対して独立に、予め整流された高温の不活性ガスを供給することである。この時の不活性ガスの速度は、1m/s以内が好ましい。1m/s以上となると溶媒蒸発速度が速くなり、糸断面方向に不均一な構造ができる。さらには、繊維が破断してしまう可能性がある。またこの時の不活性ガスの温度は、ノズルの温度に対してプラスマイナス10度の範囲が好ましく更に好ましくは、プラスマイナス5度である。各々の吐出糸状に対して独立に不活性ガスを供給する事により各々の糸状の冷却状態が均一となり、均一な構造を持つ未延伸糸が得られる。この均一な構造を持つ未延伸糸を均一に延伸することにより、所望の均一な高強度ポリエチレン繊維を得ることが可能となる推測している。

[0018] 2つ目は、紡糸口金から吐出した吐出ゲル糸状を急激かつ均一に冷却すること及び冷却媒体とゲル糸状の速度差である。その冷却速度は、1000度/s以上が好ましい、さらに好ましくは3000度/s以上である。また、速度差に関しては、速度差の積分値：累積速度差が30m/min以下であることが好ましい。さらに好ましくは、15m/min以下である。以上より、均一性に優れる未延伸糸を得ることが可能となる。ここで、累積速度差は次のように計算することが出来る。

累積速度差 = \int (糸状の速度 - 糸状引き取り方向の冷却媒体の速度)

急激にかつ均一に冷却することにより繊維断面方向が均一な未延伸糸を製造することが可能となる。吐出糸状の冷却速度が遅くなると繊維の内部構造に不均一な状態が発生する。また、多フィラメントの場合、各フィラメントの冷却状態が異なるとフィラメ

ント間での不均一性が増加する。また、引き取り糸状と冷却媒体の速度差が大きいと、引き取り糸状と冷却媒体の間で摩擦力が働く事により十分な紡糸速度で引き取る事が困難となる。

このような冷却速度を得るためには、冷却媒体として熱伝達係数の大きい液体を用いることが推奨される。なかでも、使用する溶媒と非相溶である液体が好ましい。例えば、簡便さから水が推奨される。

[0019] また、累積速度差を小さくする為には、以下のような手法が考えられるが、本発明はそれに限定されるものではない。例えば、円筒状バスの中心に漏斗を取り付け、液体とゲル糸を同時に引き取ったり、滝の様に落下している液体にゲル糸を沿わして同時に引き取ったりする方法が推奨される。このような方法を用いることで、静止している液体を用いてゲル糸を冷却した場合と比較し、累積速度差を小さくすることが可能となる。

[0020] 得られた未延伸糸をさらに加熱し、溶媒を除去しながら数倍に延伸、場合によっては多段延伸することにより前述の内部構造の均一性に優れた高強度ポリエチレン繊維を製造することが可能となる。この時、延伸時の繊維の変形速度が重要なパラメータとして上げられる。繊維の変形速度があまりにも速いと十分な延伸倍率到達する前に繊維の破断が生じてしまい好ましくない。また、繊維の変形速度があまりにも遅いと、延伸中に分子鎖緩和してしまい延伸により繊維は細くなるものの高い物性の繊維が得られず好ましくない。好ましくは、変形速度で 0.005s^{-1} 以上 0.5s^{-1} 以下が好ましい。さらに好ましくは、 0.01s^{-1} 以上 0.1s^{-1} 以下である。変形速度は、繊維の延伸倍率、延伸速度及びオープン部の加熱区間長さより計算可能である。つまり、変形速度(s^{-1}) = $(1 - 1 / \text{延伸倍率}) \times \text{延伸速度} / \text{加熱区間の長さ}$ である。また、所望の強度の繊維を得るためには、繊維の延伸倍率は10倍以上、好ましくは12倍以上、さらに好ましくは15倍以上が推奨される。

[0021] モノクリニック由来の結晶サイズは、9nm以下であることが望ましく、さらに望ましくは8nm以下であり、特に望ましくは7nm以下である。結晶サイズが、9nmより大きい場合、繊維を変形させたとき、モノクリニック由来の微結晶とオルソロンビック由来の

微結晶の間で応力集中が生じ、破壊の起点となる可能性があり望ましくない。

- [0022] オルソロンビック結晶(200)と(020)回折面由来の結晶サイズの比が0.8以上1.2以下であることが望ましく、さらに望ましくは0.85以上1.15以下である、特に望ましくは0.9以上1.1以下である。結晶サイズ比が0.8未満の場合、もしくは1.2より大きい場合、結晶の形を考えたとき、1つの軸方向に選択的に成長した形態となるため、繊維を変形させたときに、周りに存在する微結晶同士で衝突が生じ、応力集中や構造破壊につながることを考えられるため望ましくない。
- [0023] 応力ラマンシフトファクターは $-5.0\text{cm}^{-1}/(\text{cN/dTex})$ 以上であることが望ましい、さらに望ましくは $-4.5\text{cm}^{-1}/(\text{cN/dTex})$ 以上であり、特に望ましくは $-4.0\text{cm}^{-1}/(\text{cN/dTex})$ 以上である。応力ラマンシフトファクターが $-5.0\text{cm}^{-1}/(\text{cN/dTex})$ 未満の場合、応力集中に起因する応力分布の存在を示唆するものであり望ましくない。
- [0024] 平均強度は 20cN/dTex 以上であることが望ましく、さらに望ましくは 22cN/dTex 以上であり、特に望ましくは 24cN/dTex 以上である。平均強度は 20cN/dTex 未満の場合、応用製品を作成したとき、製品としての強度が不足する可能性があり望ましくない。
- [0025] 高強度ポリエチレンマルチフィラメントを構成するフィラメントの結節強度の保持率は40%以上であることが望ましく、さらに望ましくは43%であり、特に望ましくは45%以上である。結節強度の保持率が40%未満の場合、応用製品を作成するときに、工程通過中に糸がダメージを受ける可能性があり望ましくない。
- [0026] 高強度ポリエチレンマルチフィラメントを構成するフィラメントの単糸強度のばらつきを示すCVは25%以下であることが望ましく、さらに望ましくは23%以下である、特に望ましくは21%以下である。単糸強度のばらつきを示すCVが25%より大きい場合、応用製品を作成したときに、製品としての郷土のばらつきに反映されるので望ましくない。
- [0027] 破断伸度は2.5%以上6.0%以下であることが望ましい、さらに望ましくは3.0%以上5.5%以下であり、特に望ましくは3.5%以上5.0%以下である。破断伸度が2.5%未満の場合、製造時の工程通過中に繊維の単糸が切れることによる操業性の

低下を招くためあり望ましくない。破断伸度が6.0%を超える場合、製品として使用したときに永久変形の影響が無視できなくなるため望ましくない。

- [0028] 単糸繊度は、10dTex以下であることが望ましく、さらに望ましくは8dTex以下であり、特に望ましくは6dTex以下である。単糸繊度が10dTex以上であると、繊維製造過程において初期の力学物性まで製品性能を高めることが困難になるため望ましくない。
- [0029] 繊維の融点は、145℃以上であることが望ましく、さらに望ましくは148℃以上である。繊維の融点が、145℃以上であると、加温を必要とする工程において、より高い温度に繊維が耐えることが出来るため、処理の省力化の観点から望ましい。
- [0030] 本発明に係る高強度ポリエチレン繊維は、高強度・高弾性率且つ繊維の内部構造が均一で性能のばらつきの少ないポリエチレン繊維であり局所的に弱い部分が生じる可能性が無いから、各種スポーツ衣料や防弾・防護衣料・防護手袋や各種安全用品などの高性能テキスタイルに利用可能である。本発明の防弾・防護衣料は、上記の新規な高強度ポリエチレン繊維を原糸として製造されるが、従来公知の他の繊維を混合してもよい。かかる防弾・防護衣料は、例えば、原糸を織物とするか、あるいは原糸を一方向に引き揃えた状態で樹脂を含浸し、互いに直交するように積層したシート状の材料を複数枚積層して製造すればよい。本発明の防護手袋は、上記の新規な高強度ポリエチレン繊維を原糸として製造されるが、意匠や機能により、従来公知の他の繊維を混合してもよい。機能性を付与するには、綿などの吸湿性を有する繊維と混合して、汗などを吸収したり、ウレタン系の高伸度繊維と混合して、装着時のフィット感を向上させたりすることが挙げられる。意匠性については、着色された糸と混合して手袋に色を持たせ、汚れを目立ち難くしたり、ファッション性を向上させたりすることができる。高強度ポリエチレン繊維のフィラメントを他の繊維と混合する方法としては、エアー交絡を用いたインターレース加工やタスラン加工などが挙げられ、さらに、電圧を印加することによりフィラメントを開繊させて他の繊維と混合する方法も挙げられる。また、単純に撚り合わせたり、組紐のように編み上げたり、カバリングする方法も挙げられる。ステープルとして用いる場合には、紡績糸を製造する途中で他の繊維を混合してもよいし、紡績糸を製造した後、上記の混合方法を用いて他の繊維と

混合させることもできる。

[0031] また本発明に係る高強度ポリエチレン繊維は、タグロープ・係留ロープ、ヨットロープ、建築用ロープなどの各種ロープ製品、釣り糸、ブラインドケーブルなどの各種組紐製品、漁網・防球ネットなどの網製品に利用可能である。高強度・高弾性率且つ繊維の内部構造が均一で性能のばらつきの少ないポリエチレン繊維であり、局所的に弱い部分が生じる可能性が無く、全体として強度の高いロープ、釣り糸等の製品を得ることが可能である。

本発明のロープ類は、上記の新規な高強度ポリエチレン繊維を原糸として製造されるが、従来公知の他の繊維を混合してもよい。意匠や機能により、例えば、低分子量ポリオレフィンやウレタン樹脂などの別素材で表面を被覆してもよい。ロープの形態としては、三つ打ち、六つ打ちなどの撚り構造、八つ打ち、十二打ち、二重組打索などの編み構造、芯部分の外周をヤーンおよびストランドなどで螺旋状に被覆したダブルブレード構造などが挙げられ、用途および性能に合わせて理想的なロープを設計すればよい。本発明のロープ類は、吸湿、吸水などによる性能の低下が少なく、かつ、細径、高強力で、キンクが起らず、収納性が良好であることから、例えば、水産用ロープ、タグロープ、係留用ロープ、ホーサー、ヨット用ロープ、登山用ロープ、農業用ロープ、土木、建築、電設、建設工事用の各種ロープなど、様々な産業用または民生用ロープ類、特に、船舶、水産関連の水周り用途に最適である。本発明のネット類は、上記の新規な高強度ポリエチレン繊維を原糸として製造されるが、従来公知の他の繊維を混合してもよい。意匠や機能により、例えば、低分子量ポリオレフィンやウレタン樹脂などの別素材で外周を被覆してもよい。ネットの形態としては、有結節、無結節、ラッセル構造などが挙げられ、用途および性能に合わせて理想的なネットを設計すればよい。本発明のネット類は、網地が強力で、耐屈曲疲労性および耐摩耗性に優れることから、トロールネット、定置網、旋網、モジ網、刺網などの各種水産用ネット、防獣、防鳥などの各種農業用ネット、ゴルフネット、防球ネットなどの各種スポーツ用ネット、安全ネット、土木、電設、建設工事用の各種ネットなど、様々な産業用または民生用ネット類に有用である。

[0032] また本発明に係る高強度ポリエチレン繊維は、耐薬品性、耐光性および耐候性に

優れることから、化学フィルター・電池セパレーターなどの補強材あるいは各種不織布に利用可能である。本発明の新規な高強度ポリエチレン繊維から、高強度ポリエチレンカットファイバーが得られる。高強度・高弾性率且つ繊維の内部構造が均一で性能のばらつきの少ないポリエチレン繊維であり、均一性が高いことにより、不織布を湿式で製造する工程において、水分を減圧吸引する際に吸引むらが起こりにくく、スポットが発生しにくい。このスポットが生じると、不織布の強力や耐穿刺性などが低下する。カットファイバーの単糸繊維度は、特に限定されないが、通常、0.1〜20dpfである。コンクリートやセメントの補強繊維や、通常の不織布には、繊維度の大きいものを用いたり、ケミカルフィルターや電池セパレーターなどの高密度不織布などには、繊維度の小さいものを用いるなど、用途に応じて使い分ければよい。また、カットファイバーの長さ、すなわち繊維のカット長は、好ましくは70mm以下、さらに好ましくは50mm以下である。カット長が長すぎると、ファイバー同士の絡み合いが起こり易くなり、均一な分散が困難となるからである。さらに、繊維のカット方法としては、例えば、ギロチン方式およびロータリーカット方式が挙げられるが、特に限定されるものではない。

[0033] また本発明に係る高強度ポリエチレン繊維は、テントなどの幕材、又はヘルメットやスキー板などのスポーツ用やスピーカーコーン用やプリプレグ、コンクリート補強などのコンポジット用の補強繊維などに利用可能である。本発明の繊維補強コンクリート製品は、上記の新規な高強度ポリエチレン繊維を補強繊維として用いることにより得られる。高強度・高弾性率且つ繊維の内部構造が均一で性能のばらつきの少ないポリエチレン繊維であり、局所的に弱い部分が生じる可能性が無く、局所的に弱い部分が生じることが無く、結果として、全体に均一に強度が高く、圧縮強度、曲げ強度、タフネスなどの性能が向上し、耐衝撃性および耐久性に優れる。補強繊維として、テントなどの幕材、又はヘルメットやスキー板などのスポーツ用やスピーカーコーン用やプリプレグ等の他用途に用いた場合においても、繊維の均一性が高いことから、局所的に弱い部分が生じることが無く、結果として、全体に均一で強度が高い製品を得ることが可能である。

[0034] 以下に本発明における特性値に関する測定法および測定条件を説明する。

[0035] (マルチフィラメントの強度・伸度・弾性率)

本発明における強度、弾性率は、オリエンティック社製「テンシロン」を用い、試料長200mm(チャック間長さ)、伸長速度100%/分の条件で歪-応力曲線を雰囲気温度20℃、相対湿度65%条件下で測定し、破断点での応力と伸びから強度(cN/dTex)、伸度(%)、曲線の原点付近の最大勾配を与える接線から弾性率(cN/dTex)を計算して求めた。なお、各値は10回の測定値の平均値を使用した。

[0036] (単繊維の強度)

フィラメント(単繊維)の強度、弾性率は、測定対象の1本のマルチフィラメントから無作為に10本の単糸(フィラメント)を抜き取りサンプルとした。フィラメントの構成本数が、10本に満たない場合は、すべての単糸(フィラメント)を測定対象とした。

測定は、単繊維約2mを各々取り出し、該繊維1mを使用し重さを測定し10000mに換算して繊維度(dTex)とした。この単糸繊維1mの長さの測定時、単糸繊維度の約1/10の荷重を掛けて定長のサンプルを作成した。残りの部分を使用して、繊維の強度と同じ方法で強度を測定した。CVは以下の計算式で計算される。

$$CV = \text{単糸強度の標準偏差} / \text{単糸強度の平均値} \times 100$$

[0037] (単繊維の結節強度保持率)

フィラメント(単繊維)の強度、弾性率は、測定対象の1本のマルチフィラメントから無作為に10本の単糸(フィラメント)を抜き取りサンプルとした。フィラメントの構成本数が、10本に満たない場合は、すべての単糸(フィラメント)を測定対象とした。

測定は、単繊維約2mを各々取り出し、該繊維1mを使用し重さを測定し10000mに換算して繊維度(dTex)とした。この単糸繊維1mの長さの測定時、単糸繊維度の約1/10の荷重を掛けて定長のサンプルを作成した。さらに該繊維の残りの部分を使用して、単繊維の真ん中に結び目を作成した後、繊維の強度と同じ方法で引っ張り試験を実施した。この時、結び目の作り方は、JIS L1013に記載されている図3に準じて行った。尚結び目の方向は常に同じとし、図3のbとした。

$$\text{結節強度保持率} = \text{単糸結節強度の平均値} / \text{単糸強度の平均値} \times 100$$

[0038] (極限粘度)

135度のデカリンにてウペローデ型毛細粘度管により、種々の希薄溶液の比粘度を測定し、その粘度の濃度にたいするプロットの最小2乗近似で得られる直線の原点

への外挿点より極限粘度を決定した。測定に際し、サンプルを約5mm長の長さにサンプルを分割または切断し、ポリマーに対して1wt%の酸化防止剤(商標名「ヨシノックスBHT」吉富製薬製)を添加し、135度で4時間攪拌溶解して測定溶液を調整した。

[0039] (示差走査熱量計測定)

示差走査熱量計測定はパーキンエルマー社製「DSC7型」を用いた、予め5mm以下に裁断したサンプルをアルミパンに約5mg充填封入し、同様の空のアルミパンをリファレンスにして10度/分の昇温速度で室温から200度まで上昇させ、その吸熱ピークを求めた。得られた曲線の最も低温側に現れる融解ピークのピークトップの温度を融点とした。

[0040] (ラマン散乱測定)

ラマン散乱スペクトルは、下記の方法で測定を行った。ラマン測定装置(分光器)はレニショー社のシステム1000を用いて測定した。光源はヘリウムネオンレーザー(波長633nm)を用い、偏光方向に繊維軸が平行になるように繊維を設置して測定した。ヤーンから単繊維(モノフィラメント)を分繊し、矩形(縦50mm横10mm)の穴が空いたボール紙の穴の中心線上に、長軸が繊維軸と一致するように貼り、両端をエポキシ系接着剤(アラルダイト)で止めて2日間以上放置した。その後マイクロメーターで長さが調節できる治具に該繊維を取り付け、単繊維を保持するボール紙を注意深く切り取った後所定の荷重を繊維に印加し、該ラマン散乱装置の顕微鏡ステージにのせ、ラマンスペクトルを測定した。このとき、繊維に働く応力と歪を同時に測定した。ラマンの測定はStatic Modeにて測定範囲850cm⁻¹から1350cm⁻¹について1ピクセルあたりの分解能を1cm⁻¹以下にしてデータを収集した。解析に用いたピークはC-C骨格結合の対称伸縮モードに帰属される1128cm⁻¹のバンドを採用した。バンド重心位置と線幅(バンド重心を中心としたプロファイルの標準偏差、2次モーメントの平方根)を正確に求めるために、該プロファイルを2つのガウス関数の合成として近似することで、うまくカーブフィットできることが分かった。歪みをかけると2つのガウス関数のピーク位置が一致せずそれらの距離が遠ざかることが判明した。この様なとき本発明に於いてはバンド位置をピークプロファイルの頂点とは考えず、2つのガウス

ピークの重心位置でもってバンドピーク位置と定義した。定義を式1(重心位置, $\langle x \rangle$)にしめす。バンド重心位置 $\langle x \rangle$ と繊維にかかる応力をプロットしたグラフを作成する。得られたプロットの最小二乗法を用いた原点を通る近似曲線の勾配を応力ラマンシフトファクターと定義した。

$$[0041] \quad \langle x \rangle = \int x f(x) dx / \int f(x) dx$$

$$f(x) = f_1(x-a) + f_2(x-b)$$

ここで f_i はガウス関数を表す。

[0042] [結晶サイズ及び配向の評価方法]

結晶サイズおよび配向評価はX線回折法を用いて測定した。X線ソースとしては大型放射光施設SPring8をX線原とし、BL24XUハッチを使用した。使用するX線のエネルギーは10keV($\lambda = 1.2398 \text{ \AA}$)である。アンジュレーターを通して取り出したX線はモノクロメーター(シリコン結晶の(111)面)を通して単色化したのち、位相ゾーンプレートを用いてサンプル位置で収束するようにセットした。焦点の大きさは、縦横とも径が $3 \mu\text{m}$ 以下になるように調整する。サンプル繊維はXYZステージに繊維軸が水平になるようにのせる。別に取り付けたトムソン散乱検出器を用いて検出しながらステージを微動せしめトムソン散乱強度を測定し、強度が最大になった点を繊維の中心と判定した。X線強度は非常に強いため、サンプルの露光時間が長すぎるとサンプルにダメージが入る。そこでX線回折測定時の露光時間は2分以内とした。この測定条件にて、繊維のスキン部から中心部にかけて実質的に等間隔な5点以上の部位にビームを当て、それぞれの場所についてのX線回折図形を測定した。X線回折図形はフジ製イメージングプレートを用いて記録した。データの読み出しはフジ製マイクロミノグラフィーを用いて実施した。記録された画像データはパソコンに転送して、赤道方向および方位角方向のデータを切り出した後線幅を評価した。赤道方向の回折プロファイルの半値幅 β から結晶サイズ(ACS)は次式に示すシェラーの式[式1]を用いて算出した。尚、回折ピークの同定はBunnら(Trans Faraday Soc., 35, 482 (1939))に従った。結晶サイズとしては、5点以上について測定・評価して得た平均値を採用した。CVは下記の式を用いて算出した。

$$CV = \text{結晶サイズの標準偏差} / \text{結晶サイズの平均値} \times 100$$

[0043] [式1] $ACS = 0.9\lambda / \beta \cos \theta$

[0044] ここで λ は使用したX線の波長、 2θ は回折角である。

[0045] 配向角OAは得られた2次元回折図形のそれぞれについて、方位角方向に走査して求めたプロファイルの半値幅をとった。平均値を配向角として採用した。CVは次式を用いて算出した。

$$CV = \text{配向角の標準偏差} / \text{配向角の平均値} \times 100$$

[0046] [モノクリニック結晶サイズの評価方法]

結晶サイズはX線回折法を用いて測定した。測定に供した装置はリガク製リント2500である。X線源として銅対陰極を選択した。運転出力は40kV200mAであった。コリメーターは0.5mmとし繊維を繊維試料台に取り付けて赤道方向および子午線方向にカウンターを走査してX線回折強度分布を測定した。この時受光スリットは縦制限横制限とも $1/2^\circ$ を選択した。回折プロファイルの半値幅 β から結晶サイズ(ACS)は次式に示すシェラーの式[式2]を用いて算出した。

[0047] [式2] $ACS = 0.9\lambda / \beta_0 \cos \theta$

[0048] ただし、 $\beta_0 = (\beta_2 - \beta_s)0.5$

ここで λ は使用したX線の波長、 2θ は回折角、 β_s は標準サンプルを用いて測定したX線ビームそのものの半値幅である。

[0049] モノクリニックの結晶サイズはモノクリニック(010)由来の回折点の線幅からACSをシェラー式を用いて計算することにより求めた。尚、回折ピークの同定はSetoら(Jap. J. Appl. Phys., 7, 31 (1968))に従った。オルソロンビック結晶サイズの比は、(200)回折面由来の結晶サイズを(020)回折面由来の結晶サイズで除して求めた。

[0050] (実施例1〜3)

極限粘度21.0dl/gの超高分子量ポリエチレンとデカヒドロナフタレンを重量比8:92で混合しスラリー状液体を形成させた。該物質を混合及び搬送部を備えた2軸スクリュウ押出し機で溶解し、得られた透明な均一物質を円状に配列したホール数30個、直径0.8mmのオリフィスから1.8g/min押出した。該押出し溶解物質を10mmのエアギャップを介して、定常流の水で満たされた円筒状の流管を通過させることにより均一に冷却し、溶媒を除去することなしに紡糸速度60m/minでゲル糸状を

引き取った。この時、繊維の冷却速度は、9667度/sで累積速度差は5m/minであった。ついで、該ゲル繊維を巻き取る事無く窒素加熱オープン中、3倍の延伸比で延伸し延伸糸を巻き取った。ついで、該繊維を149度で最大6.5倍の延伸倍率で延伸を行い種々の延伸倍率の延伸糸を得た。得られたポリエチレン繊維の諸物性を表1に示した。

[0051] (実施例4, 5)

極限粘度が19.6の超高分子量ポリエチレンポリマーを10wt%およびデカヒドロナフタレン90wt%のスラリー状の混合物を分散しながら230度の温度に設定したスクリー型の混練り機で溶解し、177度に設定した直径0.6mmを400ホール有する口金に軽量ポンプにて単孔吐出量1.2g/分供給した。各々のノズル直下に独立に設置したカラー状のクエンチ設備にて、0.1m/sの窒素ガスを整流に気をつけ、できるだけ吐出される糸条に各々に均等に当たるようにして繊維の表面のデカリンを極微量蒸発させ、さらに窒素雰囲気のエアギャップを通したと意外は実施例1と同様にしてポリエチレン繊維を作製した。尚、2段目の延伸倍率は、4.5及び6.0倍とした。この時、クエンチに用いた窒素温度は、178度に制御した。また、エアギャップに関しては、温度制御を行わなかった。得られた繊維の物性値を表1に示す。非常に均一性に優れ、高い強度を有していることが判明した。

[0052] (比較例1)

極限粘度が19.6の超高分子量ポリエチレンを10wt%およびデカヒドロナフタレン90wt%のスラリー状の混合物を分散しながら230度の温度に設定したスクリー型の混練り機で溶解し、175度に設定した直径0.6mmを400ホール有する口金に軽量ポンプにて単孔吐出量1.6g/分供給した。ノズル直下に設置したスリット状の気体供給オリフィスにて1.2m/sの高速度で100度に調整した窒素ガスを整流に気をつけ、できるだけ糸条に均等に当たるようにして繊維の表面のデカリンを積極的に蒸発させ、さらに115度に設定された窒素流にて繊維に残るデカリンを蒸発させ、ノズル下流に設置されたネルソン状のローラーにて80m/分の速度で引き取らせた。この時、クエンチ区間の長さは1.0mであり、繊維の冷却速度は、100度/s、累積速度差は80m/minであった。引き続き、得られた繊維を125度の加熱オープン下で

4. 0倍に延伸した、引き続きこの繊維を149度に設置した加熱オープン中にて4. 1倍で延伸した。途中破断することなく均一な繊維が得る事ができた。得られた繊維の物性値を表1に示した。

[0053] (比較例2)

オリフィス直下から10mmの位置から50度、0. 5m/sの窒素風を整流に注意しながら出来るだけ糸状に均一にあててゲル糸を得た以外を実施例と同様にして、延伸糸を得た。この時の繊維の冷却速度は、208度/s、累積速度差は80m/minであった。

[0054] (比較例3)

極限粘度が10. 6の超高分子量ポリマーの主成分ポリマー(C)を15wt%およびパラフィンワックス85wt%のスラリー状の混合物を分散しながら230度の温度に設定したスクリー型の混練り機で溶解し、190度に設定した直径1. 0mmを400ホール有する口金に軽量ポンプにて単孔吐出量2. 0g/分供給した。エアギャップを30mmとして15度のn-ヘキサンを満たした紡糸浴に浸析した。浸析した繊維をネルソン状のローラーで50m/分の速度で引き取った。この時の繊維の冷却速度は、4861度/s、累積速度差は50m/minであった。引き続き、得られた繊維を125度の加熱オープン下で3. 0倍に延伸した、さらにこの繊維を149度に設置した加熱オープン中にて3で延伸した後、もう一度1. 5倍で延伸した。途中破断することなく均一な繊維が得る事ができた。得られた繊維の物性値を表1に示す。

[0055] (比較例4)

比較例1と同じ条件で作成、巻き取った延伸前の繊維を3日間エタノール中に浸漬して糸中に残留したデカリンを取り除いた後、2日間風乾してキセロゲル繊維を作成した。さらに、該キセロゲル繊維を125℃の加熱オープン中で4. 0倍に延伸した。引き続きこの繊維を155℃に設定した加熱オープン中にて4. 3倍で延伸した。途中破断することなく均一な繊維を得ることができた。

[0056] [表1]

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4
総延伸倍率	16.0	17.5	19.5	13.5	18.0	16.4	16.4	13.5	17.2
繊維度	45	41	37	591	440	490	490	1780	472
単繊維繊維度	1.5	1.4	1.2	1.5	1.1	1.2	1.2	4.4	1.1
強度	38	42	49	43	47	29.2	30.1	28	27.3
破断伸び	4.2	4.1	4.0	4.2	4.2	3.4	3.4	3.3	3.1
応力ラマンシフトファクター	-3.5	-3.4	-3.3	-3.4	-3.3	-5.3	-5.1	-5.5	-5.7
単糸の結節強度保持率	47.0	50.0	54.0	46.0	54.0	43.0	44.0	38.0	41.0
単糸強度のばらつき	21	22	23	15	16	31	28	40	22
融点	146.2	146.6	146.6	146.2	146.3	145.6	146.0	148.0	149.1
結晶サイズ	22	25	27	30	19	16	15	13	34
配向角	2.1	1.6	1.1	3.1	1.9	4.3	4.7	4.5	0.7
結晶サイズCV	9.0	8.4	5.3	5.2	3.1	11.0	12.2	13.6	12.4
配向角CV	9.1	8.2	5.1	5.5	2.2	11.4	13.2	12.9	10.9
モノクリニック結晶サイズ	5.9	7.1	8.3	3.2	4.1	13.1	12.2	13.9	14.2
結晶サイズの比	0.85	0.92	1.01	0.97	1.12	0.67	0.73	0.76	1.31

産業上の利用可能性

[0057] 本発明に係る高強度ポリエチレン繊維は、高強度・高弾性率且つ繊維の内部構造

が均一なポリエチレン繊維であるから、各種スポーツ衣料や防弾・防護衣料・防護手袋や各種安全用品などの高性能テキスタイル、タグロープ・係留ロープ、ヨットロープ、建築用ロープなどの各種ロープ製品、釣り糸、ブラインドケーブルなどの各種組み紐製品、漁網・防球ネットなどの網製品さらには化学フィルター・電池セパレーターなどの補強材あるいは各種不織布、またテントなどの幕材、又はヘルメットやスキー板などのスポーツ用やスピーカーコーン用やプリプレグ、コンクリート補強などのコンポジット用の補強繊維など、産業上広範囲に応用可能である。

請求の範囲

- [1] モノクリニック由来の結晶サイズが9nm以下であることを特徴とする高強度ポリエチレンマルチフィラメント。
- [2] オルソロンビック結晶(200)と(020)回折面由来の結晶サイズの比が0.8以上1.2以下であることを特徴とする請求項1に記載の高強度ポリエチレンマルチフィラメント。
- [3] 応力ラマンシフトファクターが $-5.0\text{cm}^{-1}/(\text{cN/dTex})$ 以上であることを特徴とする請求項1に記載の高強度ポリエチレンマルチフィラメント。
- [4] 平均強度が 20cN/dTex 以上であることを特徴とする請求項1記載の高強度ポリエチレンマルチフィラメント。
- [5] 高強度ポリエチレンマルチフィラメントを構成するフィラメントの結節強度の保持率が40%以上であることを特徴とする請求項1記載の高強度ポリエチレンマルチフィラメント。
- [6] 高強度ポリエチレンマルチフィラメントを構成するフィラメントの単糸強度のばらつきを示すCVが25%以下であることを特徴とする請求項1記載の高強度ポリエチレンマルチフィラメント。
- [7] 破断伸度が2.5%以上6.0%以下であることを特徴とする請求項1記載の高強度ポリエチレンマルチフィラメント。
- [8] 単糸繊度が10dTex以下であることを特徴とする請求項1記載の高強度ポリエチレンマルチフィラメント。
- [9] 繊維の融点が 145°C 以上であることを特徴とする請求項1記載の高強度ポリエチレンマルチフィラメント。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2004/018004

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER Int.Cl ⁷ D01F6/04		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) Int.Cl ⁷ D01F6/04		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2004 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2004 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2004		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 7-3524 A (Industrial Technology Research Institute), 06 January, 1995 (06.01.95), Claims; Par. Nos. [0015] to [0023]; examples & US 5342567 A	1-9
A	JP 7-501859 A (Allied Signal Inc.), 23 February, 1995 (23.02.95), Claims; examples & WO 1993/012276 A1 & US 5230854 A & EP 616651 A1	1-9
A	JP 3-137215 A (Toray Industries, Inc.), 11 June, 1991 (11.06.91), Claims; examples (Family: none)	1-9
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 18 February, 2005 (18.02.05)		Date of mailing of the international search report 15 March, 2005 (15.03.05)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer
Facsimile No.		Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/018004

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2001/012885 A1 (Toyobo Co., Ltd.), 22 February, 2001 (22.02.01), Claims; examples & EP 1126052 A1 & US 6605348 B1	1-9
A	JP 2001-73224 A (Toyobo Co., Ltd.), 21 March, 2001 (21.03.01), Claims; examples (Family: none)	1-9

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl⁷ D01F 6/04

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl⁷ D01F 6/04

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年

日本国公開実用新案公報 1971-2004年

日本国登録実用新案公報 1994-2004年

日本国実用新案登録公報 1996-2004年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 7-3524 A(財団法人工業技術研究院)1995. 01. 06 特許請求の範囲、段落【0015】～【0023】、実施例 & US 5342567 A	1-9
A	JP 7-501859 A(アライド・シグナル・インコーポレーテッド)1995. 02. 23 特許請求の範囲、実施例 & WO 1993/012276 A1 & US 5230854 A & EP 616651 A1	1-9

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

18. 02. 2005

国際調査報告の発送日

15. 3. 2005

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

佐藤 健史

4S

8933

電話番号 03-3581-1101 内線 3430

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 3-137215 A(東レ株式会社)1991.06.11 特許請求の範囲、実施例 (ファミリーなし)	1-9
A	WO 2001/012885 A1(東洋紡績株式会社)2001.02.22 特許請求の範囲、実施例 & EP 1126052 A1 & US 6605348 B1	1-9
A	JP 2001-73224 A(東洋紡績株式会社)2001.03.21 特許請求の範囲、実施例 (ファミリーなし)	1-9